

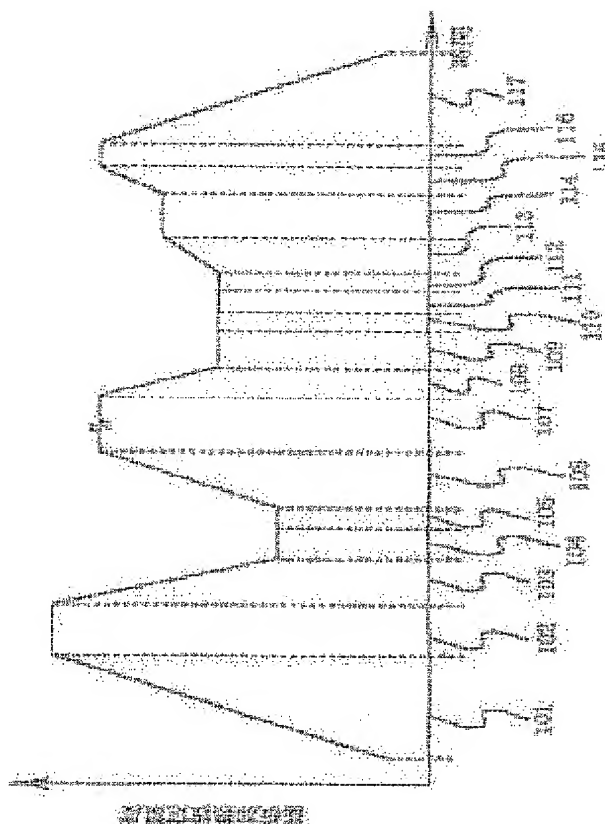
METHOD OF MANUFACTURING NITRIDE SEMICONDUCTOR LIGHT- EMITTING DEVICE**Publication number:** JP2001148510 (A)**Publication date:** 2001-05-29**Inventor(s):** YAMADA EIJI; KONDO MASAFUMI; SUGAWARA SATOSHI; TAKAHIRA YOSHIYUKI**Applicant(s):** SHARP KK**Classification:**

- international: C30B29/38; H01L21/205; H01L33/00; H01S5/323; H01S5/343; C30B29/10; H01L21/02; H01L33/00; H01S5/00; (IPC1-7): H01L33/00; C30B29/38; H01L21/205; H01S5/323

- European:

Application number: JP20000177047 20000613**Priority number(s):** JP20000177047 20000613; JP19990255277 19990909**Abstract of JP 2001148510 (A)**

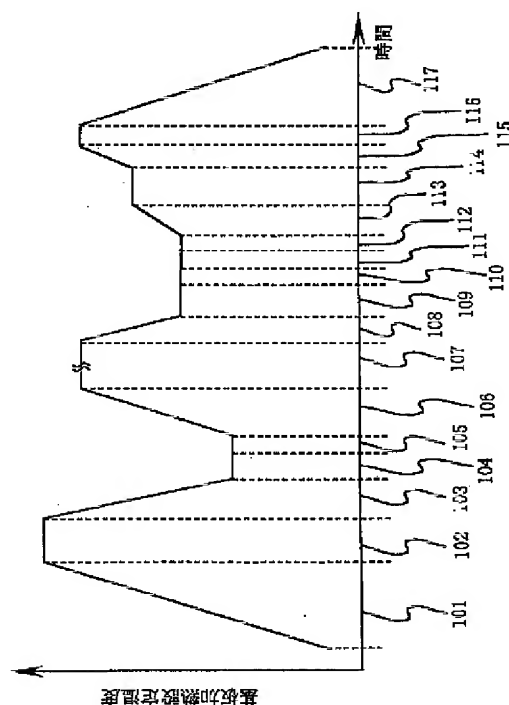
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing a nitride semiconductor light- emitting device, which is enhanced in luminous efficiency, prolonged in service life, and kept high in yield. **SOLUTION:** A nitride semiconductor light-emitting device, which includes an In-containing nitride semiconductor light-emitting layer and a nitride semiconductor layer formed on the light-emitting layer, is manufactured taking advantage of a vapor crystal growing method, and the growing method includes a step, in which a first $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) layer is grown on the light- emitting layer at the same temperature as with the light-emitting layer, and a second $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) layer is grown at a temperature T, that is higher than the growing temperature of the first $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layer and within the temperature range $850 \leq T \leq 1000$ deg.C.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(11)特許出願公開番号
特開2001-148510
(P2001-148510A)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース*(参考)
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	C 4 G 0 7 7
C 3 0 B 29/38		C 3 0 B 29/38	D 5 F 0 4 1
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	5 F 0 4 5
H 0 1 S 5/323		H 0 1 S 5/323	5 F 0 7 3



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Inを含有する窒化物半導体発光層と、前記発光層上に形成された窒化物半導体層を含む窒化物半導体発光素子を気相結晶成長法を利用して製造する方法であって、前記発光層の成長温度と実質的に同じ温度で前記発光層上に第1の $Al_xGa_{1-x}N$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$)層を成長させ、前記第1の $Al_xGa_{1-x}N$ 層の成長温度より高くかつ $850^\circ C \leq T \leq 1000^\circ C$ の範囲内の温度Tで第2の $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 0.3$)層を成長させるステップを含むことを特徴とする窒化物半導体発光素子の製造方法。

【請求項2】 前記発光層の成長完了後と前記第1の $Al_xGa_{1-x}N$ 層の成長開始前の間に所定の結晶成長中断時間 t が挿入されることを特徴とする請求項1に記載の窒化物半導体発光素子の製造方法。

【請求項3】 前記結晶成長中断時間 t は $30 \text{ sec} \leq t \leq 600 \text{ sec}$ の範囲内にあることを特徴とする請求項2に記載の窒化物半導体発光素子の製造方法。

【請求項4】 前記結晶成長中断時間 t の間に、前記発光層は窒素とアンモニアの少なくとも一方を含む雰囲気ガス中に維持されることを特徴とする請求項2または3に記載の窒化物半導体発光素子の製造方法。

【請求項5】 前記第1の $Al_xGa_{1-x}N$ 層の厚さ d_1 は $1 \text{ nm} \leq d_1 \leq 50 \text{ nm}$ の範囲にあることを特徴とする請求項1から4のいずれかの項に記載の窒化物半導体発光素子の製造方法。

【請求項6】 前記第2の $Al_xGa_{1-x}N$ 層の厚さ d_2 は $4 \text{ nm} \leq d_2 \leq 99 \text{ nm}$ の範囲内にあることを特徴とする請求項1から5のいずれかの項に記載の窒化物半導体発光素子の製造方法。

【請求項7】 前記第1の $Al_xGa_{1-x}N$ 層の厚さ d_1 と前記第2の $Al_xGa_{1-x}N$ 層の厚さ d_2 は $5 \text{ nm} \leq d_1 + d_2 \leq 100 \text{ nm}$ の関係を満たすことを特徴とする請求項1から6のいずれかの項に記載の窒化物半導体発光素子の製造方法。

【請求項8】 前記第2の $Al_xGa_{1-x}N$ 層はMgがドーピングされることを特徴とする請求項1から7のいずれかの項に記載の窒化物半導体発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体発光素子（発光ダイオード（LED）、半導体レーザ（LD）など）の製造方法に関し、特に発光効率と寿命が改善された窒化物半導体発光素子を歩留りよく提供し得る製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】GaN、InN、AlN、またはこれらの混晶に代表される窒化物半導体は直接遷移型のエネルギーバンドギャップを有し、中でもInGaNの混晶は赤色から紫外光までの波長範囲内で発光させることが可能であるので、短波長光を発光させるための半導体として注目されてきた。従来、InGaN結晶層を気相成長法で成長させる場合、その熱分解を抑制するために $500 \sim 600^\circ C$ の比較的低い結晶成長温度が採用されていたので、発光強度の弱いInGaN結晶層しか得られなかった。しかし、近年では、Inを含むガスの供給モル比を大きくし、かつキャリアガスとして窒素を用いることによってInNの解離が抑制され、その結果として、改善された品質のInGaN層を $800^\circ C$ 程度の比較的高温で成長させることが可能になった（Appl. Phys. Lett., Vol.59, 2251 (1991) 参照）。

【0003】また、従来では一般に窒化物半導体材料はp型の導電性制御が困難であり、電流注入特性の高い窒化物半導体発光素子を作成することが困難であった。しかし、近年では、電子線照射や熱アニールの手法を利用することによって低抵抗のp型導電性を有する窒化物半導体材料が実現された（Jpn. J. Appl. Phys., Vol.28, L2112 (1989); Jpn. J. Appl. Phys., Vol.31, 1258 (1992) 参照）。これらの改善された技術を利用して青色や緑色を発光し得る窒化物半導体発光ダイオードが実用化され、さらに青色レーザを室温で連続発振し得る窒化物半導体レーザが報告されている（Jpn. J. Appl. Phys., Vol.34, L1332 (1995); Jpn. J. Appl. Phys., Vol.35, L74 (1996) 参照）。

【0004】図4は窒化物半導体発光素子の典型的な一例としてのLED素子を模式的な断面図で示しており、図5はMOCVD法（有機金属気相成長法）を利用してこのLED素子を製造するための先行技術による方法における基板温度の時間変化を示すグラフである。

【0005】これらの図を参照して、まずステップ501でサファイアC面基板41が $1100^\circ C$ まで昇温され、ステップ502において水素雰囲気中で熱クリーニングされる。ステップ503では基板温度が $550^\circ C$ まで下げられて、ステップ504でその温度が安定化された後に、ステップ505において基板41上に厚さ 50 nm のAlNバッファ層42が成長させられる。ステップ506では基板温度が $1050^\circ C$ まで上げられ、ステップ507においてSiドーピングされたn型GaNコンタクト層43が $4 \mu m$ の厚さに成長させられる。次に、ステップ508で基板温度が $800^\circ C$ に下げられて、ステップ509でその温度が安定化された後に、ステップ510においてSiドーピングされた $In_{0.4}Ga_{0.6}N$ 発光層44が厚さ 2 nm に成長させられ、それに続くステップ511ではこの発光層44のための蒸発防止層としてMgドーピングされたp型 $Al_{0.2}Ga_{0.8}N$ 層45が 25 nm の厚さに成長させられる。そして、ステップ512で基板温度が $1050^\circ C$ まで上げられ、ステップ513ではMgドーピングされたp型GaNコンタクト層46が 0.5

μm の厚さに成長させられ、その後ステップ514で冷却される。

【0006】このように成長させられた複数の窒化物半導体層を含むウェハにおいて、フォトリソグラフィとドライエッチングの手法を利用して、 n 型Ga_{0.95}Nコンタクト層43の一部が露出させられる。

【0007】その後、エッチングによって一部が露出させられた n 型Ga_{0.95}Nコンタクト層43の表面に n 型電極47を蒸着し、 p 型Ga_{0.95}Nコンタクト層46の表面に p 型透光性電極48と p 型電極49が蒸着される。そして最後に、ウェハを各LEDチップに分割して樹脂モールドを行なうことによって、LED素子が得られる。

【0008】なお、ステップ510で発光層44を成長させた後で、ステップ511でその発光層の成長温度と同温度で蒸発防止層45を成長させる前に、結晶成長中断工程として窒素とアンモニアのみを供給する状態を特定の時間だけ設ける方法が、特開平9-36429において開示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上述のような先行技術によるLED素子製造方法におけるようにInGa_{0.95}N発光層44の成長温度と同じ温度で蒸発防止用保護層45を形成した後にコンタクト層46の成長温度まで昇温する方法で作成されたLED素子では、未だ十分に満足し得る発光効率を得られず、歩留りも悪いという課題がある。特に、1枚のウェハから複数のチップに切出すことによって得られた複数のLED素子間において発光出力のばらつきが大きく、発光出力が2mWのLED素子と0.5mWのLED素子の発光パターンを観察したところ、低出力のLED素子は暗部と明部が混在した不均一発光を生じていた。さらに、低出力のLED素子は寿命が短く、そのような低出力素子の90%が通電後すぐに発光停止に至る。これらの問題はウェハ内における位置に依存するのみならず異なるウェハ間においても生じ、LED素子歩留りは約40%程度の低い値に留まっている。これらの問題には、AlGa_{0.95}N保護層45の成長温度に依存する結晶性と電気的特性が関連していると考えられる。

【0010】図6は、MgドープされたAl_{0.15}Ga_{0.85}N層の成長温度に依存するMg活性化率を本発明者が測定した結果を示すグラフである。なお、このグラフはAl混晶比 x が0.15の場合を示しているが、 $0 \leq x \leq 0.3$ の範囲内ではMg活性化率は図6のグラフとほぼ同様である。

【0011】図6のグラフによれば、750℃の成長温度ではMgの活性化率が0.075%であり、900℃以上の成長温度ではMgの活性化率が約1%に達してほぼ飽和する。そして、850℃以上の成長温度でMgドープAlGa_{0.95}N保護層を成長させれば、その電気的特性は満足し得るものとなる。しかし、850℃以下の成長

温度ではMg活性化率が急激に減少し、700℃の成長温度ではMgの活性化率がほぼ0%になってAlGa_{0.95}N保護層が高抵抗になる。他方、InGa_{0.95}N発光層の成長温度は650~800℃である。したがって、従来の方法ではInGa_{0.95}N発光層の成長温度と同じ温度でMgドープAlGa_{0.95}N保護層が成長させられるので、その保護層において十分な電気的特性が得られない。

【0012】また、比較的低温で成長させられたAlGa_{0.95}N層45はその結晶性が悪いので、コンタクト層46の成長温度までの昇温に耐えなくて、その電気的特性および保護層としての特性を維持し得ない。このことには下地であるInGa_{0.95}N発光層44のモホロジーおよび結晶性も関連しており、この発光層44の歪みをAlGa_{0.95}N保護層45が受け継いでしまうために、その保護層45の結晶性により問題を生じさせることになっている。この問題に対しては、特開平9-36429に開示されているように、InGa_{0.95}N発光層44の成長後でAlGa_{0.95}N保護層45の成長前に一定の結晶成長中断時間を設けることにより、ある程度はInGa_{0.95}N発光層44の結晶性を改善することができる。これに伴って、発光層44上のAlGa_{0.95}N保護層45の結晶性もある程度は改善できるが、この場合においても依然として、図5に示す従来のプロセスでは活性層44の熱劣化を十分には回避することができない。

【0013】本発明は、上述のような先行技術における課題に鑑み、発光効率が高くかつ長寿命の窒化物半導体発光素子を歩留りよく製造し得る方法を提供することを目的としている。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、Inを含有する窒化物半導体発光層と、その発光層上に形成された窒化物半導体層を含む窒化物半導体発光素子を気相結晶成長法を利用して製造する方法は、発光層の成長温度と実質的に同じ温度で発光層上に第1のAl_xGa_{1-x}N ($0.05 \leq x \leq 0.2$)層を成長させ、その第1のAl_xGa_{1-x}N層の成長温度より高くかつ $850^\circ\text{C} \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$ の範囲内の温度 T で第2のAl_xGa_{1-x}N ($0 \leq x \leq 0.3$)層を成長させるステップを含んでいる。

【0015】すなわち、十分な電気的特性が得られる第2のAlGa_{0.95}N保護層の成長温度まで第1のAlGa_{0.95}N保護層でInGa_{0.95}N発光層を保護し、その後に比較的高温においてMgの活性化率の高い第2のAlGa_{0.95}N保護層を成長させることによって発光層の熱劣化を防止することができる。この場合に、第1の保護層のAl混晶比 x は、 $0.05 \leq x \leq 0.2$ の範囲内にあることが望まれる。なぜならば、第1保護層のAl混晶比 x が0.05より小さい場合にはその保護機能が十分ではないからである。他方、 x が0.2より大きい場合には、その第1保護層上に成長させられる第2保護層とコンタクト層

に歪みが導入されやすくなるからである。すなわち、第1保護層の界面に凹凸が発生し、得られる発光素子のEL発光時に電流リークが生じて、その素子の発光特性と寿命の低下を引起す。同様の理由から、第1保護層の厚さ d_1 も、 $1\text{ nm} \leq d_1 \leq 50\text{ nm}$ の範囲内にあることが好ましい。

【0016】第2保護層に関しては、Al混晶比 x が $0 \leq x \leq 0.3$ の範囲内にあることが望まれ、比較的高い $850^\circ\text{C} \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$ の範囲内の温度 T において成長させられることが望まれる。なぜならば、第2保護層のAl混晶比 x が 0.3 より大きい場合には、下地層との間に歪みを生じてその第2保護層およびその上に形成されるコンタクト層に歪みを導入し、それらの層の界面に凹凸を生じるからである。逆に、第2保護層のAl混晶比 x が 0 の場合にはその第2保護層において非常に良好な電気的特性が得られる。また、 850°C 以上の成長温度が望まれるのは、 850°C 以下の成長温度では第2保護層中のドーパントの活性化率が低くなってその第2保護層が高抵抗になるからである。他方、 1000°C より高い成長温度であっても第2保護層の電気的特性には特に問題を生じないが、第1の保護層はそのような高温までの昇温に耐えなくて、第1保護層表面に凹凸が発生するので好ましくない。このような凹凸は、得られる発光素子のEL発光時に電流リークを生じ、発光素子の発光特性と寿命の低下を引起す。同様の理由から、第2保護層の厚さ d_2 も $4\text{ nm} \leq d_2 \leq 99\text{ nm}$ の範囲内にあることが好ましく、したがって第1と第2の保護層の合計厚さ $d_1 + d_2$ は $5\text{ nm} \leq d_1 + d_2 \leq 100\text{ nm}$ の範囲内にあることが好ましい。

【0017】発光層の成長温度と同じ温度で第1保護層を成長させる前に結晶成長中断ステップを挿入することは、発光層の結晶性を改善して歪みを抑制し、それに伴って、発光層上に成長させられる第1と第2の保護層の歪みを抑制してそれらの保護層の結晶性を改善することができる。このとき、結晶成長中断時間 t が $30\text{ sec} \leq t \leq 600\text{ sec}$ の範囲内にあり、かつ少なくとも窒素またはアンモニアを含むガス雰囲気中で結晶成長が中断させられることが好ましい。なぜならば、窒素またはアンモニアを含むガス雰囲気中で結晶成長を中断させることによって、InGa_{1-x}N_x発光層のInとNの解離による熱劣化を抑制しつつその発光層のアニーリングを行なえるからである。また、結晶成長中断時間が 30 sec より短ければアニーリングによる発光層の結晶性の改善が十分ではなく、逆に中断時間が 600 sec より長ければ発光層中のInとNの解離を十分に抑制することが困難となって発光層の熱劣化を生じやすくなるので好ましくない。

【0018】以上のように、本発明によれば、InGa_{1-x}N_x活性層の熱劣化を生じることなく発光素子を作成することができる。また、第2保護層を高い温度で形成でき

るので、それに含まれるドーパントの活性化率を高めることができ、それに伴って発光素子のホール注入効率を改善することができる。そして、それらの結果として、発光効率が高くかつ長寿命の窒化物半導体発光素子を歩留りよく提供することができる。

【0019】

【発明の実施の形態】（実施の形態1）図1は、本発明による窒化物半導体発光素子の製造方法における基板温度の時間変化の一例を示すグラフであり、図2は実施の形態1による発光素子の層構造を示す模式的な断面図である。

【0020】図2に示されているような窒化物半導体層構造を形成するために、MOCVD法を利用することができる。3族元素の輸送ガスとしては、TMG（トリメチルガリウム）、TEG（トリエチルガリウム）、TMI（トリメチルインジウム）、TMA（トリメチルアルミニウム）などを使用することができ、5族元素の輸送ガスとしてはNH₃（アンモニア）を使用することができる。n型ドーパントの輸送ガスとしてはSiH₄（シラン）を使用することができ、p型ドーパントの輸送ガスとしてはCp₂Mg（シクロペンタジエチルマグネシウム）またはエチルCp₂Mgを使用することができる。

【0021】図1と図2を参照して、まず、ステップ101でサファイアC面基板1が水素雰囲気中で 1100°C に加熱され、ステップ102においてその温度で熱クリーニングされる。ステップ103では基板温度が 550°C に下げられ、ステップ104でその温度が安定化された後に、ステップ105において厚さ 50 nm のAlNバッファ層2が成長させられる。ステップ106では基板温度が 1050°C に上げられ、ステップ107において厚さ $4\text{ }\mu\text{m}$ のSiドーパ型Ga_{1-x}N_xコンタクト層3が成長させられる。

【0022】ステップ108では基板温度が 800°C に下げられ、ステップ109においてその温度が安定化される。その安定化された 800°C の下で、ステップ110において厚さ 2 nm のSiドーパIn_{0.4}Ga_{0.6}N_x発光層4が成長させられ、それに続くステップ111で結晶成長中断時間として40秒の間は3族元素の原料ガスのみの供給が停止された状態を維持する。すなわち、NH₃とN₂の混合雰囲気中で発光層4がアニーリングされる。その後、同じ 800°C の下で、InGa_{1-x}N_x発光層4の蒸発を防止するためにステップ112において 25 nm の厚さを有する第1のMgドーパ型Al_{0.2}Ga_{0.8}N蒸発防止層5が成長させられる。ステップ113では 900°C まで基板温度が上げられ、ステップ114において 25 nm の厚さを有する第2のMgドーパ型Ga_{1-x}N_x蒸発防止層6が成長させられる。

【0023】ステップ115では基板温度が 1050°C まで上げられ、ステップ116において厚さ $0.5\text{ }\mu\text{m}$

のMgドープp型Ga_{0.9}Nコンタクト層7が成長させられ、その後ステップ117で冷却される。このようにして、図2に示されているような半導体積層ウェハが作製される。

【0024】その後、図3の模式的な断面図に示されているように、半導体ウェハはフォトリソグラフィとドライエッチングの手法を利用して、Siドープn型Ga_{0.9}Nコンタクト層3の一部が露出するまでエッチングされる。このエッチングによって露出したSiドープn型Ga_{0.9}Nコンタクト層3の表面にn型電極8が蒸着され、Mgドープp型Ga_{0.9}Nコンタクト層7の表面にp型透光性電極9とp型電極10が蒸着される。最後に、ウェハが個々の発光素子チップに分割されて樹脂モールドが行われ、LED素子として完成する。

【0025】以上のような実施の形態1による方法によって実際に作製されたLED素子において、順方向の電圧3.4Vと電流20mAの通電状態で発光ピーク波長が480nmの青緑色であり、発光出力は6mWであった。また、5mA～20mAの範囲内の順方向電流におけるピーク波長シフト範囲は1nm以下であり、同一ウェハから得られた複数の発光素子間におけるピーク波長のばらつきは5nm以下であった。さらに、室温での20mAの連続通電テストにおける発光素子の寿命は10000時間以上であった。

【0026】他方、図4と図5を参照して説明された先行技術によって得られたLED素子の具体例では、順方向の電圧3.4Vと電流20mAにおいて発光出力は3mWであり、順方向電流5mA～20mAの範囲内におけるピーク波長のシフト範囲は5nmであった。また、同一ウェハから得られた複数の発光素子間におけるピーク波長の変動範囲は10nmであり、室温での20mAの連続通電テストにおける素子寿命は5000時間であった。

【0027】このような実施の形態1による図3のLED素子と従来技術による図4のLED素子との比較から、実施の形態1では比較的高温の900℃で第2蒸発防止層6を成長させたことによってその電気的特性が改善されてホールの注入効率が高められ、その結果として素子の発光出力が改善されたことがわかる。さらに、ステップ111における結晶成長中断期間の効果による第1蒸発防止層5の結晶性改善と、900℃の高温における第2蒸発防止層6の結晶性改善の結果として、発光層4に対するこれらの蒸発防止層による保護機能が強化されて素子のピーク波長のばらつきを改善することができたと考えられる。

【0028】要約すれば、実施の形態1によるLED素子においては、従来の製法によるLED素子に比べて、出力が2倍に、電流変化によるピーク波長シフトが1/5に、同一ウェハから得られた各素子間のピーク波長のばらつきが1/2に、そして素子の寿命は倍以上に改善

されている。

【0029】(実施の形態2)図7は、本発明の実施の形態2による発光素子を模式的な断面図で示している。この素子の層構造の形成には、実施の形態1の場合と同様のMOCVD法を用いることができる。

【0030】まず、n型SiC基板701を水素雰囲気中で1100℃において熱クリーニングした後に、基板温度を550℃に下げ、厚さ40nmのGa_{0.9}Nバッファ層702が成長させられる。そして、基板温度を1050℃まで上げた後に、厚さ4μmのSiドープn型Ga_{0.9}N層703と厚さ50nmのSiドープn型Al_{0.1}Ga_{0.9}Nクラッド層704が順次に成長させられる。

【0031】次に、基板温度が700℃に下げられ、4原子層のSiドープn型In_{0.65}Ga_{0.35}N発光層705が成長させられた後に、NH₃雰囲気中で600秒間放置される。その後、10nmの厚さを有する第1のMgドープp型Al_{0.2}Ga_{0.8}N蒸発防止層706が同じ700℃で成長させられる。そして、850℃まで基板温度が上げられ、50nmの厚さを有する第2のMgドープp型Al_{0.1}Ga_{0.9}Nクラッド層707が成長させられる。さらに、基板温度が1050℃まで上げられ、厚さ0.5μmのMgドープp型Ga_{0.9}Nコンタクト層708が成長させられる。

【0032】このようにして形成された半導体多層構造を含むウェハは、SiC基板の裏面にn型電極709が蒸着され、Mgドープp型Ga_{0.9}Nコンタクト層708上にはp型透光性電極710とp型電極711が蒸着される。最後に、ウェハを各素子チップに分割して樹脂モールドを行ない、LED素子として完成させられる。

【0033】このような実施の形態2の製法によって得られたLED素子においては、順方向の電圧4.0Vと電流20mAの通電において発光ピーク波長は570nmの黄色であり、発光出力は2mWであった。また、10～20mAの順方向電流の範囲内におけるピーク波長のシフト範囲は5nmであり、同一ウェハから得られた複数の素子間におけるピーク波長の変動範囲は10nmであった。さらに、室温での20mAの連続通電テストにおける素子の寿命は5000時間以上であった。

【0034】他方、第2のAlGa_{0.9}N保護層707がInGa_{0.9}N発光層705と同じ成長温度で形成されたことを除けば実施の形態2の製法と同様の製法によって得られたLED素子においては、順方向の電圧4.0Vと電流20mAのもとで発光出力は1mWであり、10～20mAの順方向電流範囲におけるピーク波長シフト範囲は20nmであった。また、同一のウェハから得られた複数の素子間におけるピーク波長の変動範囲は30nmであり、各素子の寿命は1000時間であった。

【0035】以上の結果から、850℃で第2のMgドープAlGa_{0.9}N保護層707を成長させることにより、電気的特性が改善されてホールの注入効率が高められた

結果として改善された発光出力を有するLED素子が得られることがわかる。また、AlGa_{0.1}N保護層の結晶性が改善された結果として、発光層に対する保護機能が強化されてピーク波長のばらつきを改善することができている。

【0036】要約すれば、実施の形態2によるLED素子では、従来技術によるLED素子に比べて発光出力が2倍、電流変化によるピーク波長シフトが1/4、素子間のピーク波長のばらつきが1/2、素子寿命が5倍以上に改善されている。

【0037】(実施の形態3)図8は、本発明の実施の形態3による発光素子の断面層構造を模式的に示している。この実施の形態3においても、実施の形態1と同様なMOCVD法を利用することができる。

【0038】まず、n型SiC基板801を1100℃の水素雰囲気中で熱クリーニングした後に、基板温度を550℃に下げ、厚さ30nmのAlGa_{0.1}Nバッファ層802が成長させられる。次に、基板温度を1050℃まで上げて、厚さ4μmのSiドープn型Ga_{0.9}N層803と厚さ0.5μmのSiドープn型Al_{0.1}Ga_{0.9}Nクラッド層804、および厚さ50nmのSiドープGa_{0.9}N光ガイド層805が順次に成長させられる。

【0039】次に、基板温度が750℃に下げられ、7原子層のノンドープIn_{0.35}Ga_{0.65}N発光層と厚さ20nmのノンドープIn_{0.1}Ga_{0.9}Nバリア層とで周期数3(3つの発光層と2つのバリア層を含む)の多量子井戸層806が成長させられる。このとき、結晶成長中断期間として、発光層とバリア層の成長後にそれぞれ30秒と150秒の時間だけNH₃とN₂の雰囲気になされる。その後、50nmの厚さを有する第1のMgドープp型Al_{0.2}Ga_{0.8}Nの蒸発防止層807が成長させられる。そして、1000℃まで基板温度が上げられ、50nmの厚さを有する第2のMgドープGa_{0.9}Nの保護層兼光ガイド層808が成長させられる。

【0040】その後、基板温度が1050℃まで上げられ、厚さ0.5μmのMgドープp型Al_{0.1}Ga_{0.9}Nクラッド層809、および厚さ0.5μmのMgドープp型Ga_{0.9}Nコンタクト層810が順に成長させられる。その後、n型SiC基板801の裏面がエッチング研磨され、その裏面にn型電極811が蒸着されるとともに、p型Ga_{0.9}Nコンタクト層810上にp型透光性電極812とp型電極813が蒸着される。最後に、ウェハの劈開によって長さ1mmの共振器を含むチップに分割することによって複数のLD素子が得られる。

【0041】実施の形態3に従って実際に作製されたLD素子は50mAのしきい値電流を有し、波長470nmの光を室温で連続発振することができ、室温における出力は1.5mWであって、素子寿命は50時間であった。駆動電流50~100mAにおける発振波長のシフト範囲は0.5nm以下であり、同一ウェハから得られ

た複数のLD素子間における発振波長のばらつきは5nm以下であった。

【0042】他方、第2のAlGa_{0.1}N保護層808が発光層806と同じ温度で成長させられたことを除けば実施の形態3の製法と同様の製法によって比較例としてのLD素子が作製された。この比較例としてのLD素子においては、しきい値電流が80mAであり、素子寿命は27時間であり、そして駆動電流50~100mAの範囲内における発振波長のピークシフトは5nmであった。

【0043】このような実施の形態3と比較例との比較から、第2のAlGa_{0.1}N保護層808として1000℃の比較的高温でMgドープGa_{0.9}N層を形成したことにより、その保護層の電気的特性が改善されてホール注入効率が高められた結果として、素子の発光出力が改善されていることがわかる。また、活性層とバリア層のそれぞれの成長直後に結晶成長中断時間を挿入したことは、多量子井戸のモホロジの改善に伴ってAlGa_{0.1}N保護層807、808の結晶性の改善をもたらし、その結果として発光層806に対する保護層の保護機能が強化され、ピーク波長のばらつきが改善されている。そして、実施の形態3によってLD素子の駆動電流の低減を図ることができ、安定した発振波長を有する長寿命のLD素子を提供することができる。

【0044】(実施の形態4)図9は、本発明の実施の形態4による発光素子を模式的な断面図で示している。この素子の層構造の形成にも、実施の形態1の場合と同様のMOCVD法を用いることができる。

【0045】まず、サファイア基板901を水素雰囲気中で1100℃において熱クリーニングした後に、基板温度を550℃に下げ、厚さ50nmのAlNバッファ層902が成長させられる。そして、基板温度を1050℃まで上げた後に厚さ4μmのSiドープn型Ga_{0.9}N層903が成長させられる。

【0046】次に、基板温度が800℃に下げられ、厚さ2nmのSiドープIn_{0.05}Ga_{0.95}N_{0.97}As_{0.03}発光層904が成長させられた後に、NH₃とN₂の雰囲気中で60秒間放置される。その後、10nmの厚さを有する第1のMgドープp型Al_{0.15}Ga_{0.85}N蒸発防止層905が、同じ800℃で成長させられる。そして、950℃まで基板温度を上げられ、25nmの厚さを有する第2のMgドープp型Ga_{0.9}N蒸発防止層906が成長させられる。さらに、基板温度が1050℃まで上げられ、厚さ0.5μmのMgドープp型Ga_{0.9}Nコンタクト層907が成長させられる。

【0047】このようにして形成された半導体多層構造を含むウェハは、実施例1の場合と同様に、フォトリソグラフィとドライエッチングの手法を利用して、Siドープn型Ga_{0.9}Nコンタクト層903の一部が露出するまでエッチングされる。このエッチングによって露出した

Siドープn型Ga_{0.9}Nコンタクト層903の表面にn型電極908が蒸着され、Mgドープp型Ga_{0.9}Nコンタクト層907上にはp型透光性電極909とp型電極910が蒸着される。最後に、ウェハを各素子チップに分割して樹脂モールドを行ない、LED素子として完成させられる。

【0048】このような実施の形態4の製法によって得られたLED素子では、順方向の電圧3.1Vと電流20mAの通電状態で発光ピーク波長が470nmの青色であり、発光出力は3.5mWであった。また、5~20mAの範囲内の順方向電流におけるピーク波長のシフト範囲は1nm以下であり、同一ウェハから得られた複数の発光素子間におけるピーク波長のばらつきは3nm以下であった。さらに、室温での20mAの連続通電テストにおける発光素子の寿命は、18000時間以上であった。

【0049】他方、発光層がInGa_{0.9}Nで形成されたこと以外は実施の形態4と同様の製法によって、比較例としてのLED素子が作製された。この比較例としてのLED素子においては、順方向電圧3.4Vと電流20mAの下で発光出力が2.5mWであり、5~20mAの順方向電流範囲におけるピーク波長のシフト範囲は1nm以下であった。また、同一ウェハから得られた複数の素子間におけるピーク波長の変動範囲は5nmであり、素子の寿命は10000時間であった。

【0050】このような実施の形態4と比較例との比較から、発光層をInGa_{0.9}NAsで形成することにより、素子の発光出力と寿命がともに改善されていることがわかる。これは、InGa_{0.9}N発光層中のNを微小な原子比率xだけAsで置換するように、好ましくは0.001 ≤ x ≤ 0.2の範囲内で混入させることにより、InGa_{0.9}N発光層と比較して同じ発光波長を得るためのInの混晶比を低くすることができるからであると考えられる。すなわち、発光層中のIn含有率が低くなることによって、結晶成長中断中のInの解離による結晶の劣化を抑制することができ、第1のAlGa_{0.9}N保護層905と第2のGa_{0.9}N保護層906の結晶性も改善される。

【0051】また、この効果によって、第1のAlGa_{0.9}N保護層905の保護機能がある程度弱めても、発光層904に問題を生じることなく第2の保護層成長温度まで昇温し得るようになる。すなわち、InGa_{0.9}NAs結晶の保護に必要である電気的特性の劣る第1のAlGa_{0.9}N保護層905の厚さとAl混晶比を低くすることができ、第1のAlGa_{0.9}N保護層905の上側界面の微細な凹凸の発生を抑制することができる。したがって、そのような界面凹凸による電流リークを低減することができ、かつ第2保護層906とコンタクト層907への歪みの伝達をも低減することができる。これらの理由によって、実施の形態4における発光素子の発光出力と寿命がともに改善されたと考えられる。

【0052】要約すれば、実施の形態4によるInGa_{0.9}NAs発光層を含むLED素子においては、InGa_{0.9}N発光層を含むLED素子に比べて、出力が1.4倍以上に、同一ウェハから得られる素子間のピーク波長のばらつきが約1/2に、そして、素子寿命が1.8倍以上に改善されるとともに、動作電圧も3.4Vから3.1Vへ低減されている。さらに、実施の形態4では発光層にAsが混入された場合について説明されたが、このAsと同様な原子比率の範囲内でAsの代わりに微量のPを用いても同様な効果が得られる。

【0053】(実施の形態5)図10は、本発明の実施の形態5による発光素子を模式的な断面図で示している。この素子の層構造の形成にも、実施の形態1の場合と同様のMOCVD法を用いることができる。

【0054】まず、n型Ga_{0.9}N基板1001を水素とアンモニアの混合雰囲気中で1100℃において熱クリーニングした後に、基板温度を550℃に下げ、厚さ45nmのGa_{0.9}Nバッファ層1002が成長させられる。そして、基板温度を1050℃まで上げた後に、厚さ0.5μmのSiドープn型Ga_{0.9}N層1003が成長させられる。

【0055】次に、基板温度が800℃に下げられ、厚さ2nmのSiドープIn_{0.35}Ga_{0.65}N発光層1004が成長させられた後に、NH₃とN₂の雰囲気中で300秒間放置される。その後、5nmの厚さを有する第1のMgドープp型Al_{0.1}Ga_{0.9}N蒸発防止層1005が、同じ800℃で成長させられる。そして、900℃まで基板温度を上げられ、25nmの厚さを有する第2のMgドープp型Ga_{0.9}N蒸発防止層1006が成長させられる。さらに、基板温度が1050℃まで上げられ、厚さ0.5μmのMgドープp型Ga_{0.9}Nコンタクト層1007が成長させられる。

【0056】このようにして形成された半導体多層構造を含むウェハは、Ga_{0.9}N基板1001の裏面にn型電極1008が蒸着され、Mgドープp型Ga_{0.9}Nコンタクト層1007上にはp型透光性電極1009とp型電極1010が蒸着される。最後に、ウェハを各素子チップに分割して樹脂モールドを行ない、LED素子として完成させられる。

【0057】このような実施の形態5の製法によって得られたLED素子では、順方向の電圧3.0Vと電流20mAの通電状態において発光ピーク波長が470nmの青色であり、発光出力は4mWであった。また、5~20mAの順方向電流の範囲内におけるピーク波長のシフト範囲は1nm以下であり、同一ウェハから得られた複数の素子間におけるピーク波長の変動範囲は3nm以下であった。さらに、室温での20mAの連続通電テストにおける発光素子の寿命は25000時間以上であった。

【0058】他方、サファイア基板上に形成されたこと

を除けば実施の形態5と同様の製法によって、比較例としてのLED素子が作製された。ただし、サファイア基板は絶縁性であってその裏面にn型電極を形成することができないので、実施例1の場合と同様に、フォトリソグラフィとドライエッチングの手法を利用して部分的に露出されたSiドープn型GaNコンタクト層の表面にn型電極が形成された。この比較例としてのLED素子においては、順方向の電圧3.4Vと電流20mAの下で発光出力は2mWであり、5~20mAの順方向電流範囲におけるピーク波長シフト範囲は1nm以下であった。また、同一ウェハから得られた複数の素子間におけるピーク波長の変動範囲は5nmであり、素子の寿命は10000時間であった。

【0059】このような実施の形態5と比較例との比較から、基板としてGaNを用いることにより、素子の発光出力と寿命がともに改善されていることがわかる。

【0060】GaN基板上へのInGaN層の成長はサファイア基板上の成長に比べればホモエピタキシャル成長に近くなるので、その基板上に形成されるInGaN発光層内の結晶欠陥を低減させることができる。したがって、基板としてGaNを用いることにより、InGaN発光層の結晶性とモホロジーが改善され、第1のAlGaN保護層1005と第2のGaN保護層1006における結晶性の改善をもたらし、このようなGaN基板の使用によるInGaN発光層の結晶性の改善は直接的に発光効率の向上に寄与し、また長時間のアニールにも耐え得るようになってさらなる結晶性の改善効果をもたらし、このような効果によって、第1のAlGaN保護層の保護機能のある程度弱めても発光層に問題を生じることなく第2の保護層成長温度まで昇温し得るようになった。すなわち、InGaN結晶の保護に必要であるが電気的特性の劣る第1のAlGaN保護層1005の厚さとAl混晶比を低くすることができ、第1のAlGaN保護層1005の上側界面における微細な凹凸の発生を抑制することができる。したがって、そのような界面凹凸による電流リークを低減することができ、かつ第2保護層1006とコンタクト層1007への歪みの伝達を低減し得るので、素子の発光出力と寿命がともに改善できたと考えられる。

【0061】要約すれば実施の形態5によるGaN基板上のLED素子においては、サファイア基板上のLED素子に比べて、出力が2倍に、同一ウェハから得られた複数の素子間のピーク波長のばらつきが約1/2に、そして素子寿命は2.5倍以上に改善されている。また、実施の形態5によるLED素子の動作電圧は、比較例における3.4Vから3.0Vへ低減されている。

【0062】なお、実施の形態1~4においてはサファイア基板またはSiC基板を用いた場合について説明されたが、実施の形態1~4における基板としてGaNを用いることによって、実施の形態5で得られた効果と同

様の効果を得ることができる。また、用いられるGaN基板の結晶学的な基板面として、{0001}、{1-100}、{11-20}、{1-101}、または{01-12}などのように種々の面を好ましく用いることができ、それらの面方位から±2度だけずれた基板面を用いても実施の形態5と同様な効果を得ることができる。

【0063】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、発光効率が高く長寿命の窒化物半導体発光素子を歩留りよく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による窒化物半導体発光素子の製造方法における基板温度の時間変化の一例を示すグラフである。

【図2】 本発明の実施の形態1による窒化物半導体発光素子の層構造を示す模式的な断面図である。

【図3】 実施の形態1による窒化物半導体発光素子を示す模式的な断面図である。

【図4】 従来の製造方法による窒化物半導体発光素子の模式的な断面図である。

【図5】 従来の窒化物半導体素子の製造方法における基板温度の時間変化の一例を示すグラフである。

【図6】 AlGaN層の成長温度とそれに含まれるMgドーパントの活性化率との関係を示すグラフである。

【図7】 本発明の実施の形態2による窒化物半導体発光素子を示す模式的な断面図である。

【図8】 本発明の実施の形態3による窒化物半導体発光素子を示す模式的な断面図である。

【図9】 本発明の実施の形態4による窒化物半導体発光素子を示す模式的な断面図である。

【図10】 本発明の実施の形態5による窒化物半導体発光素子を示す模式的な断面図である。

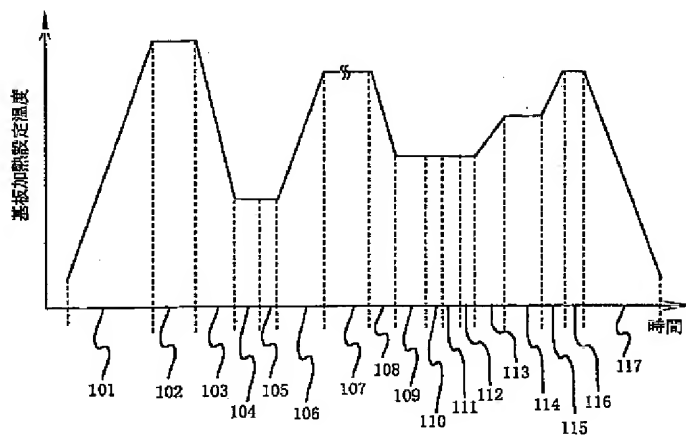
【符号の説明】

1 サファイアC面基板、2 AlNバッファ層、3 Siドープn型GaNコンタクト層、4 SiドープIn_{0.4}Ga_{0.6}N発光層、5 第1のMgドープp型Al_{0.2}Ga_{0.8}N蒸発防止層、6 第2のMgドープp型GaN蒸発防止層、7 Mgドープp型GaNコンタクト層、8 n型電極、9 p型透光性電極、10 p型電極、41 サファイアC面基板、42 AlNバッファ層、43 Siドープn型GaNコンタクト層、44 SiドープIn_{0.4}Ga_{0.6}N発光層、45 Mgドープp型Al_{0.2}Ga_{0.8}N蒸発防止層、46 Mgドープp型GaNコンタクト層、47 n型電極、48 p型透光性電極、49 p型電極、701 n型SiC基板、702 GaNバッファ層、703 Siドープn型GaN層、704 Siドープn型Al_{0.1}Ga_{0.9}Nクラッド層、705 Siドープn型In_{0.65}Ga_{0.35}N発光層、706 第1のMgドープp型Al_{0.2}Ga_{0.8}N蒸

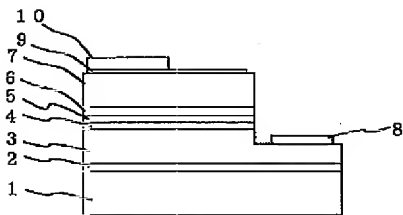
発防止層、707 第2のMgドープp型 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 蒸発防止層兼クラッド層、708 Mgドープp型Ga N 層、709 n型電極、710 p型透光性電極、711 p型電極、801 n型Si C 基板、802 AlGa N バッファ層、803 Siドープn型Ga N 層、804 Siドープn型 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ クラッド層、805 SiドープGa N 光ガイド層、806 ノンドープ $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$ 発光層とノンドープ $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ バリア層とからなる周期数3 (3つの発光層と2つのバリア層を含む) の多重量子井戸層、807 第1のMgドープp型 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 蒸発防止層、808 第2のMgドープGa N 蒸発防止層兼光ガイド層、809 Mgドープp型 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ クラッド層、810 Mgドープp型Ga N 層、811 n型電極、812 p型透光性電極、813 p型電極、90

1 サファイアC面基板、902 Al N バッファ層、903 Siドープn型Ga N コンタクト層、904 Siドープ $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}_{0.97}\text{As}_{0.03}$ 発光層、905 第1のMgドープp型 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 蒸発防止層、906 第2のMgドープp型Ga N 蒸発防止層、907 Mgドープp型Ga N コンタクト層、908 n型電極、909 p型透光性電極、910 p型電極、1001 n型Ga N 基板、1002 Ga N バッファ層、1003 Siドープn型Ga N 層、1004 Siドープ $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$ 発光層、1005 第1のMgドープp型 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 蒸発防止層、1006 第2のMgドープp型Ga N 蒸発防止層、1007 Mgドープp型Ga N コンタクト層、1008 n型電極、1009 p型透光性電極、1010 p型電極。

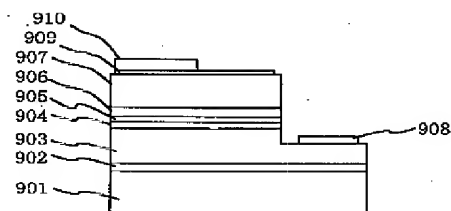
【図1】



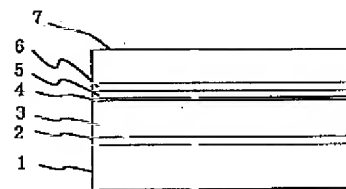
【図3】



【図9】



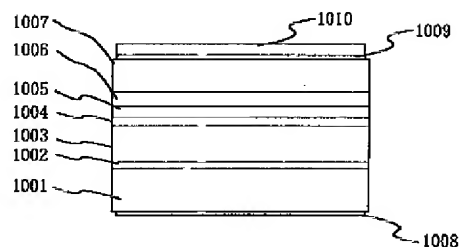
【図2】



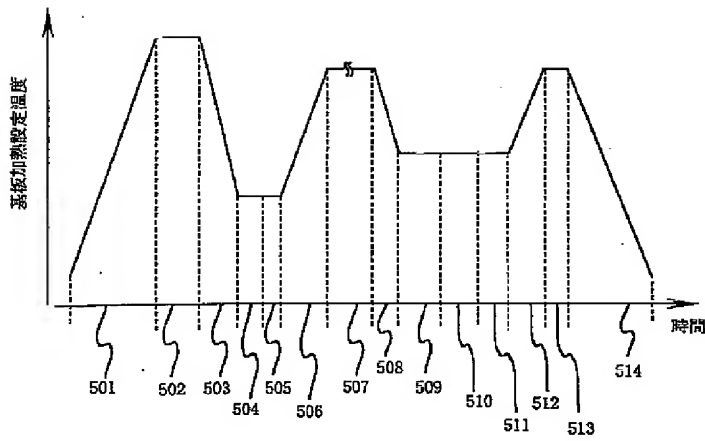
【図4】



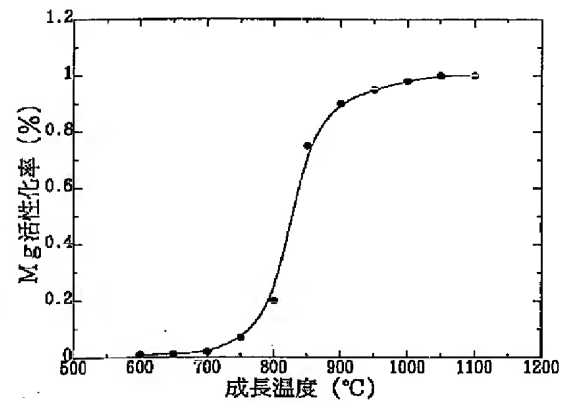
【図10】



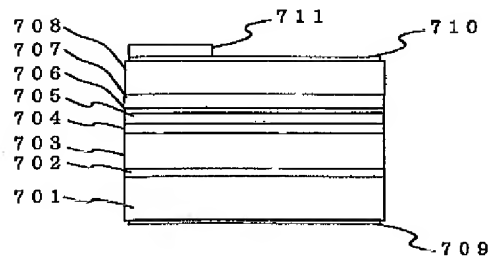
【図5】



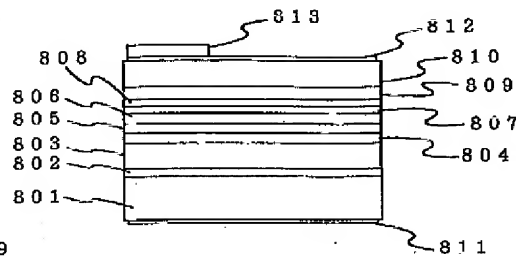
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 菅原 聡
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャーフ株式会社内
(72)発明者 高平 宜幸
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャーフ株式会社内

Fターム(参考) 4G077 AA03 BE11 BE15 DB08 ED06
EF03 FE02 HA02
5F041 AA03 CA34 CA40 CA49 CA57
CA65
5F045 AA04 AB17 AC19 AD12 AD13
AD14 AF02 AF04 CA09 DA52
EK27 GB05
5F073 AA51 AA74 CA07 CB19 DA05
EA28